

PCTORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE
Bureau international

DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : C08G 18/10, 18/12	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 98/58979 (43) Date de publication internationale: 30 décembre 1998 (30.12.98)
<p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR98/01104</p> <p>(22) Date de dépôt international: 2 juin 1998 (02.06.98)</p> <p>(30) Données relatives à la priorité: 97/07697 20 juin 1997 (20.06.97) FR</p> <p>(71)(72) Déposants et inventeurs: GANGA, Roland [FR/FR]; 42 bis, Ile Fanac, F-94340 Joinville Le Pont (FR). VACHON, Claude [FR/FR]; 1934, rue de Louviers, F-76320 Saint Pierre Les Elbeuf (FR).</p> <p>(74) Représentant commun: GANGA, Roland; 42 bis, Ile Fanac, F-94340 Joinville le Pont (FR).</p>		<p>(81) Etats désignés: AU, CA, IL, JP, KR, MX, NO, RU, TR, US, brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i></p>
<p>(54) Title: POLYUREA POLYURETHANE ELASTOMERS WITH HIGH TEMPERATURE RESISTANCE AND/OR FLAME-RETARDANT AND/OR EXCELLENT RESISTANCE TO HYDROLYSIS</p> <p>(54) Titre: ELASTOMERES POLYURETHANES POLYUREES A TRES HAUTE TENUE EN TEMPERATURE ET/OU IGNIFUGES ET/OU UNE EXCELLENTE TENUE A L'HYDROLYSE</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention concerns polyurea-polyurethanes, flame-retarded or not, with high resistance to continuous temperature above 150 °C and methods for producing them. The invention also concerns methods for preparing polyurea-polyurethane elastomers with remarkable properties of resistance to temperatures from -60 °C to +180 °C and a UL 94 V 0 fire rating and/or excellent resistance to hydrolysis.</p> <p>(57) Abrégé</p> <p>Polyurethannes-polyurées ignifugés ou non ayant une tenue en température en continu supérieure à 150 °C et leurs procédés de fabrication. Procédés de préparation d'élastomères polyurethannes-polyurées selon l'invention ayant des caractéristiques remarquables de tenue en température de -60° à + 180 °C et un classement feu UL 94 V 0 et/ou une excellente tenue à l'hydrolyse.</p>		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire				

ELASTOMERES POLYURETHANES POLYUREES A TRES HAUTE TENUE EN TEMPERATURE ET/OU IGNIFUGES ET/ OU UNE EXCELLENTE TENUE A L'HYDROLYSE

La présente invention concerne un procédé de préparation de nouveaux élastomères polyuréthane-polyurée présentant une résistance à la chaleur supérieure aux élastomères de même catégorie, une haute résilience, une faible hystérésis, des propriétés mécaniques élevées et une résistance au feu remarquable (classement feu VO selon norme ISO 1210) et ou une excellente tenue à l'hydrolyse.

L'ensemble de ces qualités confère à ces élastomères un comportement particulièrement adapté pour résister à des contraintes de cycles rapides de compression-décompression en raison de l'absence de fluage thermoplastique et de la restitution maximale de l'énergie absorbée.

Ces qualités sont notamment souhaitables pour de nombreuses applications concernant des pièces techniques soumises à de fortes contraintes telles que:

bandes transporteuses, revêtements pour rouleaux pour la sidérurgie, la verrerie, l'imprimerie, manchons d'accouplement, isolation électrique anti humidité pour la connectique principalement dans les parties chaudes sous capots des véhicules, protection des circuits imprimés et des différents composants informatique, bandages de roues de véhicules, revêtements anticorrosion de tubes et pipes, lignes transportant des fluides à températures et/ou soumis à pressions (pipes HP/HT) absorbants hyperfréquences

Jusqu'à présent on a fabriqué une grande variété d'élastomères polyuréthanes ou d'hétéropolymères à groupements fonctionnels urethanes et autres (urée par exemple) avec divers procédés de mise en oeuvre et un très large éventail de formulations.

Cependant tous ces élastomères présentent une tenue à la chaleur relativement basse ne dépassant pas les 130°C en fonctionnement continu principalement lorsque de grandes propriétés élastiques sont recherchées (Comme il est décrit dans le brevet US 3.428.610 A de février 1969 KLEBERT WOLFANG

Pour améliorer la résistance à la chaleur on a préconisé l'emploi de réactifs ayant une fonctionnalité supérieure à 2 (isocyanates notamment), de façon à obtenir des

Toutefois, à mesure que le caractère tridimensionnel s'accroît les propriétés élastomériques se dégradent et on aboutit progressivement aux duromères avec perte d'allongement et du comportement élastique

L'invention a pour objet de fournir de nouveaux élastomères polyuréthane-polyurée
5 qui présentent à la fois une excellente résistance à la chaleur et /ou à la flamme et /ou à l'hydrolyse, tout en conservant de bonnes propriétés élastomériques, ainsi qu'un procédé pour leur préparation.

L'invention concerne de nouveaux élastomères polyuréthanes-polyurés comprenant des segments souples dérivant d'au moins un diol à groupes OH terminaux, des
10 segments urethannes résultant de la réaction entre les groupes OH terminaux du diol et au moins un diisocyanate, et des segments urées résultant de la réaction ultérieure d'au moins une diamine avec des groupes terminaux NCO présents sur les segments urethannes avant leur réaction avec la diamine et avec un excès éventuel de diisocyanate, caractérisés en ce que :

15 1°) Les segments souples dérivent d'un diol choisi parmi les polyethers diols, les diols polyoléfiniques à groupe OH terminaux et leurs combinaisons, les diols ayant un poids moléculaire de 650 à 18000

2°) Les segments uréthannes sont rigides et résultent de la réaction entre les groupes OH terminaux du dit diol et au moins un réactif diisocyanate comprenant un
20 diisocyanate aromatique comportant un seul noyau benzénique ou naphtalénique et éventuellement un diisocyanate cycloaliphatique ou d'un mélange de diisocyanates

3°) Les segments urée sont rigides et résultent de la réaction entre un réactif diamine comprenant une diamine aromatique comportant un seul noyau benzénique, naphtalénique ou anthracénique et éventuellement une diamine
25 cycloaliphatique et les groupes NCO terminaux présents sur les segments urethannes avant leur réaction avec la diamine et un diisocyanate cycloaliphatique

4°) Au moins une partie des réactifs diisocyanates et/ou diamines présente ses deux groupes fonctionnels en position ortho ou méta

3.

L'invention concerne aussi le procédé de préparation de ces nouveaux elastomères polyurethannes-polyurées qui comprend la réaction d'au moins un diol a groupes OH terminaux et d'un excès d'au moins un diisocyanate pour former un prépolymère polyurethane ayant des groupes NCO libres, puis la réaction des groupes NCO du
5 prépolymère ainsi obtenu avec au moins une diamine pour former un élastomère polyurethane-polyurée caractérisé en ce que :

1°) Le diol est choisi parmi les polyethers diols et les diols polyoléfiniques ayant un poids moléculaire de 650 à 18000

2°) On fait réagir le diol avec une quantité au moins stoechiométrique d'un
10 diisocyanate aromatique et /ou Cycloaliphatique comportant un seul noyau benzénique ou naphthalénique

3°) On fait réagir au moins une diamine choisie parmi les diamines aromatiques comportant un seul noyau benzénique, naphthalénique ou anthracénique, et les diamines cycloaliphatiques, avec le prépolymère, l'excès éventuel de diisocyanate
15 aromatique et avec un diisocyanate cycloaliphatique, la quantité de diamine étant suffisante pour réagir avec 90 à 100 % du total de groupes NCO disponibles

4°) Le rapport molaire du total du diisocyanate aromatique et du diisocyanate cycloaliphatique au diol est compris dans la gamme 1,2 à 4.0

5°) Au moins une partie des réactifs diisocyanates et /ou diamine présente ses deux
20 groupes fonctionnels en position ortho ou méta

D'une manière particulièrement intéressante ce procédé de l'invention ne requiert pas l'emploi d'un catalyseur, ni d'huile minérale, ni l'adjonction d'un solvant dans le prépolymère

L'invention a trait à des élastomères présentant une chaîne moléculaire séquencée
25 polyurethane /polyurée comprenant des segments souples polyethers et /ou polyoléfiniques et des segments rigides urethannes et urées que l'on peut préparer en deux étapes successives:

- une première étape d'allongement de chaînes par réaction de condensation aboutissant à la préparation d'un prépolymère polyuréthane et
- une deuxième réaction de condensation conduisant à l'élastomère final

Les segments souples et rigides selon l'invention présentent les caractéristiques

5 suivantes:

1°) les segments souples dérivent d'un ou plusieurs diols à groupes hydroxyles terminaux choisis parmi les diols polyethers, les diols polyoléfiniques et leurs combinaisons, les diols ayant un poids moléculaires de 650 à 18000

Comme diols polyethers convenant pour ce procédé on peut citer par exemple:

10 le polyoxytetraméthylène glycol, le polyoxypropylène glycol, le polytetrahydrofurane, le polybutylène glycol

Comme diols polyoléfiniques, on peut citer par exemple:

le polybutadiène hydroxylé, le polyisoprène hydroxylé et hydrogéné

En ce qui concerne l'invention les diols polyethers et polyoléfiniques peuvent être

15 utilisés seuls ou en mélange dans des proportions appropriées

On préférera tout particulièrement utiliser le polytetrahydrofurane qui est un diol linéaire ayant pour formule : $\text{HO}-(\text{CH}_2)_4\text{-O}$ n-H ou n varie de telle sorte que la masse molaire soit comprise entre 1700 et 3000, la fourchette de 1900 à 2100 étant préférée et comme diols polyoléfiniques les polybutadiènes hydroxylés et les polyisoprènes

20 hydroxylés et hydrogénés

Naturellement on peut utiliser ces diols seuls ou en mélanges dans des proportions appropriées

2°) Les segments uréthannes rigides résultent de la réaction entre les groupes hydroxyles terminaux des diols et au moins un diisocyanate aromatique comportant
25 un seul noyau benzénique ou naphthalénique et éventuellement un diisocyanate cycloaliphatique et/ou leurs mélanges dans des proportions appropriées.

Cette première réaction constitue l'étape de formation du prépolymère. Elle est réalisée dans une gamme de proportion de 1.2 à 4.0 moles du ou des isocyanates pour une mole de diols.

3.0 Diisocyanates cycloaliphatiques pouvant être utilisés suivant l'invention:

5.

-transcyclohexane diisocyanate, 3-Isocyanatomethyl-3,3,5 trimethyl cyclohexyl isocyanate

Dyisocyanates aromatiques pouvant être utilisées selon l'invention

-2,4 toluylène diisocyanate ou un mélange des deux isomères 2,4 et 2,6 dans les

5 rapports

80/20 à 65/35 ou toutes autre proportion, -1,5 naphthalène diisocyanate, paraphénylène diisocyanate, diphenylméthane diisocyanate (4,4')

Pour la présente invention on préférera avantageusement utiliser:

le toluène diisocyanate (TDI): $\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{NCO})_2$. Les isomères du toluène
10 diisocyanate peuvent être utilisés seuls ou en mélange.

plus particulièrement on préférera utiliser des mélanges d'isomères classiques dans les proportions 80 / 20 en isomères 2,4 / 2,6 et 65 / 35 en isomères 2,4 / 2,6

Naturellement on peut utiliser les isocyanates seuls ou en mélanges dans des proportions appropriées

15 3°) Les segments rigides urées résultent de la réaction entre une diamine et les groupes NCO du prépolymère obtenu dans la première étape et un excès de diisocyanate.

Cette deuxième réaction aboutit à une réticulation finale de l'élastomère. Le rapport amine /groupes NCO libres doit être tel que 90 à 100 % des sites NCO, de

20 préférence 98 à 100% réagissent avec la diamine

Les diamines utilisables dans l'invention sont des diamines aromatiques ne comportant qu'un seul noyau benzénique, naphthalénique et/ou des diamines cycloaliphatiques

Comme exemple de diamines utilisables, on peut citer par exemple:

25 la 2,6 toluylène diamine, la cyclohexane diamine, la diethyltoluène diamine, la di(méthylthio)toluène diamine, la bis (aminodiethyl)-3(4),8(9)-tricyclo-(5,2,1,0)décane, le 1,5 diaminophthalène, le 4,4' méthylène bis (3-chloro-2,6-diethylaniline) etc

Des mélanges appropriés de tels diamines peuvent être utilisés.

Pour la présente invention on préférera avantageusement utiliser les toluènes diamine et plus particulièrement la diéthyltoluène diamine: $(C_2H_5)_2(CH_3)C_6H(NH_2)_2$ la di(méthylthio)toluène diamine: C9-H14-N2-S2

Ces diamines peuvent être utilisées seules ou en mélanges dans des proportions appropriées

La phase de condensation réticulation avec la diéthyltoluène diamine donne un temps de prise relativement court de l'ordre de 7 à 20 secondes (suivant le taux de NCO libre) ce qui permet pour certaines applications d'avoir un temps de démoulage beaucoup plus court que les élastomères traditionnels et, permet la mise en oeuvre de cet élastomère par pulvérisation et système "on shoot"

La phase de condensation réticulation avec la di(méthylthio)toluène diamine donne un temps de prise relativement long de l'ordre de 15 à 300 secondes (suivant le taux de NCO libre et le type de diol utilisé) ce qui permet d'effectuer des pièces d'un certain volume ou des applications particulières

15 D'une manière relativement intéressante on peut effectuer la phase d'allongement de chaîne par condensation que constitue la préparation du prépolymère polyuréthane à fonctions isocyanates libres et, la phase de condensation réticulation du dit prépolymère avec la diamine sans la nécessité d'employer un catalyseur.

L'invention est basée sur l'utilisation de réactifs ayant les particularités suivantes:

20 1) Les diisocyanates et les diamines doivent être des composés aromatiques présentant: un seul noyau aromatique ou des composés cycloaliphatiques permettant d'obtenir lors de la réaction des segments courts et très rigides. Ceci distingue les élastomères de l'invention des élastomères polyuréthanes-polyurés connus tels que ceux du brevet USA 4.218.54 qui présente généralement sur l'un ou
25 l'autre des segments un groupement diphenyl (deux noyaux aromatiques)

On peut citer par exemple parmi les plus connus les formulations basées sur les réactions suivantes d'un diol avec:

Toluène diisocyanate(TDI) et 3,3 dichloro-4,4 diamino diphényl méthane méthylène-bis chloro aniline (MOCA)

5 Toluène diisocyanate/di-p-aminobenzoïde de triméthylène glycol

Dans ces cas on trouve sur l'un ou l'autre réactif (diisocyanate ou amine)2 noyaux aromatiques qui sont séparés soit par un groupement méthyl qui constitue un axe de rotation à faible énergie d'activation abaissant le point de fusion du maillon ,soit une chaîne plus longue mais présentant à des degrés différents les mêmes effets.

10 L'éloignement de la fonction amine sur 2 noyaux benzéniques (soit 2 fonctions aniline)a également pour effet de réduire la réactivité de la diamine

2)L'utilisation conjointe d'un isocyanate composé d'un seul noyau aromatique et d'un diisocyanate cycloaliphatique-le premier plus réactif sature les groupes terminaux hydroxyles du diol et forme le motif récurrent urethane tandis que le
15 diisocyanate cycloaliphatique vient en excès,disponible pour la deuxième étape .

Les proportions de ces deux isocyanates peuvent varier selon les caractéristiques recherchées.Elles se situent dans la fourchette indiquée par rapport au diol de 1.2 à 4.0 moles de diisocyanates pour une mole de diol

La proportion de diisocyanate aromatique devra être de préférence telle qu'elle
20 réagira à la totalité des groupes hydroxyles du diol

Lorsque l'on utilise un diisocyanate cycloaliphatique ayant une conformation "en chaise" tel que le trans-cyclohexane diisocyanate,ceci confère une grande rigidité,cette particularité étant favorable aux qualités recherchées.

La combinaison diisocyanate aromatique/cycloaliphatique apporte par ailleurs une
25 meilleure aptitude à la transformation par rapport à l'emploi d'un cycloaliphatique seul

L'isocyanate aromatique ou le mélange aromatique / cycloaliphatique sont de préférence présents en totalité dès le début de la réaction avec le diol ,ce qui ménage un excès de groupements NCO indispensable pour éviter la prise en masse du prépolymère . Excès compris entre 1,1et 9 % .

- 5 3)La position des groupes réactifs sur le noyau aromatique et / ou cycloaliphatique permet d'orienter la configuration stereochimique du polymère et en conséquence de ses caractéristiques

Les réactifs utilisés étant di fonctionnels,les sites réactifs peuvent etre symétriques (en para) ou disymétriques (en ortho ou méta)sur le noyau aromatique ou

10 cycloaliphatique

La réaction conduisant à la formation des segments rigides urées est réalisée,de préférence,proche des conditions stoechiométriques pour minimiser la formation de branchements bi urées

- De même que la première étape de formation du prépolymère d'urethane est mise
15 en oeuvre de facon à limiter au maximum par les moyens classiques et connus les branchements allophanates

Outre les réactifs essentiels indiqués ci dessus,on peut inclure dans le mélange réactionnel des agents porogènes,des agents auxilliaires et / ou des additifs connus dans la chimie des polyurethannes,ainsi que des fibres de carbone

- 20 Exemples d'additif que l'on peut rajouter (non limitatif) :

Il est possible d'ajouter un ou plusieurs agents suivants les caractéristiques désirées et tout autre agent dont la compatibilité avec les polyurethannes a été prouvée.

Les additifs peuvent etre utilisés seuls ou en mélanges:

- 25 -antioxydants : (ex: IRGANOX 1010 ,IRGANOX 1520 de CIBA)

-plastifiants-agents anti UV-ou absorbeurs d'UV

-agents debulants : BYCK (BYCK CHIMIE)

NO AIR (BARLOCHER)

-colorants pateux ou liquides

-charges minérales: sulfate de baryte, microspheres de verre pleines ou creuses, silice, alumine, oxyde de titane, carbone black, céramiques, fibres minérales ou métalliques, carbonate de calcium etc

-ignifugeants (retardateurs de flammes)

- 5 inorganiques tels que: hydrate d'alumine, phosphates d'ammonium, phosphates et leurs dérivés, les dérivés de magnésium, de zinc, de bismuth, de titanes et divers autres organiques et leurs dérivés organobromés, organochlorés, organophosphorés non chlorés, organophosphorés chlorés,
- 10 oxydes d'antimoine, organo azotés ,etc

Ces agents ignifugeants peuvent être utilisés seuls ou en mélange dans des proportions adéquates

On préférera tout particulièrement utiliser pour l'invention les ARYL PHOSPHATES ESTER seuls ou en mélange et/ ou en association avec des oxydes d'antimoine

- 15 Les proportions d'Aryl phosphate ester à employer étant comprise dans la fourchette de 5 à 20 % en poids du mélange total (par mélange total on entend le diol + isocyanate + diamine)

De préférence le pourcentage d'Aryl phosphate ester sera compris dans la fourchette de 8 à 14 % en poids du mélange total et plus particulièrement 12 % .

- 20 Le phosphate ester peut être mélangé entièrement et / ou en partie dans chacun des composants (par composant on entend prépolymère, diamine, diols et isocyanates)

De manière particulièrement intéressante pour la présente invention, en mélangeant des fibres de carbone, de préférence courtes, dans un prépolymère à base de diols

- 25 polyoléfiniques, de préférence polybutadiène hydroxylé, on obtient une répartition homogène des dites fibres, ce qui permet après mise en oeuvre complète de l'élastomère d'obtenir un élastomère polyuréthane chargé ayant des caractéristiques d'absorption en hyperfréquences remarquables, ainsi qu'une excellente tenue à l'hydrolyse

Du grammage des fibres ainsi réparties dépendent les résultats d'absorption en hyperfréquences recherchées

Le procédé est susceptible d'être mis en oeuvre en phase liquide et / ou plus ou moins pâteux (ceci en fonction de la température de mise en oeuvre) en utilisant les
5 moyens matériels classiques et connus de la technologie des polyurethanes, de préférence à l'aide de réacteurs et de machines de coulée basse et / ou hautes pressions munies d'un système de dégazage pour l'obtention de produits exempts de bulles

Il peut également être mis en oeuvre pour effectuer des revêtements en couches
10 minces, notamment par pulvérisation haute pression par exemple pour l'enrobage de pièces complexes , de fils métalliques et câbles, des revêtements sur pièces métalliques, ainsi que par enduction sur des supports tissus, non tissés, mats de verre, maillages métalliques ou toles etc

Pour la présente invention les procédés de fabrication du prépolymère peuvent être
15 multiples mais on préférera le ou les procédés décrits ci -après:

Dans un réacteur régulé à une température de 60 à 80°C, on préférera 75°C, muni d'un système d'agitation, d'un système de dégazage et d'inertage sous azote ou autre gaz adéquate, on introduit la quantité voulue du ou des diols, ou de leur mélange, préalablement chauffés si nécessaire à une température avoisinant
20 70°C; on introduit ensuite la quantité voulue du ou des isocyanates ou de leur mélange. Cette quantité est fonction du taux de NCO libre désiré dans le prépolymère final.

Après environ 2 à 4 heures de réaction (suivant le type de diol ou de mélanges de diols utilisés) dans le réacteur en fonctionnement de manière traditionnelle on obtient
25 un prépolymère possédant l'excès de groupes NCO désiré.

La réaction étant exothermique, la température du mélange s'élève jusqu'à une température d'environ 85°C, puis revient à température de régulation.

Il est intéressant de noter qu'il est possible d'obtenir le même résultat en effectuant le mélange dans un réacteur régulé à une température de 90°C et ce pendant 45 à
30 60 minutes. mais on préférera pour l'invention la solution à 75°C décrite ci-dessus

Il est intéressant de noter que l'on peut introduire les "réactifs" dans le réacteur dans n'importe quel ordre et que cela n'a pas de conséquences sur le produit final; mais nous préférons pour la présente invention introduire le ou les diols seuls ou en mélanges, puis le ou les isocyanates seuls ou en mélanges comme décrits ci-

5 dessus.

Il est intéressant de noter que nous pouvons introduire les "additifs" choisis seuls ou en mélange, en totalité ou en partie pendant la phase d'introduction des réactifs ou à la fin de la réaction donnant le prépolymère, cela n'intervenant pas sur les résultats recherchés.

10 De manière particulièrement intéressante pour la présente invention, pour obtenir un élastomère ignifugé on introduit l'ignifugeant seul ou en mélange, en totalité ou en partie soit dans le prépolymère, au moment de l'introduction des réactifs dans le réacteur ou à la fin de la réaction, soit dans l'allongeur de chaînes formulé, ce qui nécessite dans ce cas, un brassage énergique.

15 Une fois le prépolymère et l'allongeur de chaîne formulés, y compris l'adjonction des additifs choisis, suivant les caractéristiques techniques désirées, la mise en oeuvre pour obtenir un élastomère se réalise avec les moyens et installations connus pour l'élaboration des élastomères thermodurcissables

-Machines de coulée basse pression (bi ou multi composants)

20 Dans une cuve therморégulée de 70 à 95°C selon le type de diols ou de mélange de diols utilisé, muni d'un système de dégazage et d'inertage sous azote (ou autre gaz adéquate), on introduit le prépolymère préalablement liquéfié. Dans une autre cuve therморégulée de 25 à 50°C, munie d'un système de dégazage et d'inertage sous azote (ou autre gaz adéquate), on introduit l'allongeur de chaîne formulé ou

25 non; ensuite la coulée est effectuée de manière traditionnelle pour ce type d'installation

Pour la présente invention, on préférera réguler la cuve prépolymère à une température de 70/95°C suivant le type de diol utilisé et la cuve allongeur de chaîne à une température de 38/ 42°C, les circuits d'amenée des différents composants à la

30 tête de coulée seront régulés à la température des dits composants. La tête de coulée sera régulée à la même température que le prépolymère

Dans ce cas il est intéressant de noter que les viscosités des 2 composants sont relativement proches l'une de l'autre

Il est intéressant de noter que, plus la température du prépolymère est basse, plus le temps de crème est long.

- 5 Le mélange adéquate entre le prépolymère et l'allongeur de chaîne effectué dans la tête de mélange (ou tête de coulée) est coulé dans des moules thermorégulés à une température de 70 à 105 °C. On préférera pour la présente invention une température proche de 90°C.

Naturellement tout autre système ou processus de mise en oeuvre d'un élastomère
10 polyuréthane thermodurcissable peut être utilisé dans le cas de l'invention tel que par exemple le "ribbon flow" ou "coulée en continue sur tube en rotation avec spires jointives la pulvérisation etc....

Les exemples suivants permettront de mieux comprendre l'invention.

Toutes les quantités exprimées sont des parties en poids.

15 Exemple N°1

Première étape: Préparation du prépolymère:

Dans un réacteur thermorégulé à une température de 75°C, muni d'un agitateur, d'un système de dégazage et d'inertage sous azote, on introduit:

- Comme diol: 70 parties d'un polytétrahydrofurane (PTHF) ayant un indice d'hydroxyle
20 compris entre 54.7 et 57.5 et d'un poids moléculaire compris entre 1950 et 2050,
14 parties d'un PTHF ayant un indice d'hydroxyle compris entre 60.6 et 64.1 et d'un poids moléculaire compris entre 1750 et 1850.

Comme diisocyanate aromatique 16 parties d'un toluène diisocyanate en mélange de deux isomères 2,4 et 2,6 dans le rapport 80 / 20

- 25 La réaction est exothermique, la température du mélange s'élève jusqu'à 85°C puis redescend à la température de régulation

Après une réaction durant 4 heures on obtient un prépolymère ayant un excès de groupes NCO de 4 % .

Deuxième étape:

Dans une machine de coulée (ou d'injection) basse pression équipée d'une tête de mélange pour coulée on introduit:

dans la cuve devant contenir le prépolymère réglée à une température de 90°C, le prépolymère préparé au cours de la première étape qui sera dégazé et

5 maintenu sous pression d'azote

dans l'autre cuve réglée à une température de 40°C réservée à la diamine, on introduit du di-(methylthio)toluène diamine qui sera dégazé et maintenu sous pression d'azote.

On introduit dans la chambre de mélange de la tête de coulée:

10 -91.2 parties en poids du prépolymère à 4 % de groupes NCO en excès et 8.8 parties en poids de di-(methylthio)toluène diamine

Le mélange est coulé dans un moule chaud à 90 °C

Ce mélange a un temps de crème de l'ordre de 60 secondes

Le moule est ensuite mis en post cuisson 2 heures à 150°C

15 On obtient ainsi après 3 jours à température ambiante un élastomère ayant une dureté Shore A de 80+ ou - 2

Exemple n°2:

On suit le même ordre opératoire que celui de l'exemple n°1

Les réactifs utilisés étant:

20 Première étape:

-Prépolymère identique à l'exemple n°1.

-Diamine: diethyltoluènediamine

Deuxième étape:

-92.5 parties en poids du prépolymère ayant 4 % de groupes NCO en excès

25 -7.5 parties en poids de diethyltoluènediamine

Le mélange est coulé dans un moule chaud de préférence à 90°C

Le mélange a un temps de crème d'environ 20 secondes

Le moule est mis en post cuisson entre 30 minutes et une heure à 150°C

On obtient après 3 jours à température ambiante un élastomère ayant une dureté

30 Shore A 80 + ou - 2

14.

Exemple n°3

On suit le même mode opératoire que pour l'Exemple n°1

Première étape : Préparation du prépolymère

Comme diols: 74.9 parties en poids d'un polyoxytétraméthylène glycol ayant un indice 5 d'hydroxyle compris entre 54 et 56 et d'un poids moléculaire compris entre 1900 et 2100

Diisocyanate: 18.6 parties en poids de TDI 80 / 20

Ignifugeant: 6.5 parties en poids d'ARYLPHOSPHATE ESTER(REFOS 50)

On obtient ainsi un prépolymère ayant un excès de NCO de 6 %

10 Deuxième étape:

Dans la cuve réservée à l'allongeur de chaîne (chauffée à 40°C), on introduit:

-68.1 parties en poids de di-(méthylthio)toluène diamine

-31.9 parties en poids d'ARYL PHOSPHATE ESTER (REFOS 50)

Ce mélange est bien homogénéisé, puis dégazé, puis placé sous atmosphère 15 d'azote.

On introduit dans la chambre de mélange de la tête de coulée:

-83.35 parties en poids du prépolymère comme décrit ci dessus

-16.65 parties en poids de l'allongeur de chaîne comme décrit ci dessus

On obtient ainsi un élastomère ayant une dureté Shore A de 87 + ou - 2 conforme à la 20 Norme feu UL 94 V 0

Exemple n°4

Première étape:

On mélange dans un réacteur régulé à une température de 75°C et placé sous atmosphère d'azote avec agitation, recyclage et dégazage, les réactifs suivants:

25-100 parties en poids d'un polybutadiène hydroxylé ayant un indice d'hydroxyle de 48.2 et une masse moléculaire de 2800(ex: Poly Bd 45 HT de ELF ATOCHEM)

-100 Parties en poids d'un polybutadiène hydroxylé ayant un indice d'hydroxyle de 101.0 et une masse moléculaire de 1230(ex: Poly Bd20 LM de ELF ATOCHEM)

15.

-44,4 parties en poids de toluène diisocyanate en mélange d'isomères 2,4 à 80% et 2,6 à 20% (TDI 80/20)

La réaction est exothermique et porte le mélange à 85°C, puis ce dernier retombe progressivement à la température de régulation. La réaction est stoppée après 2

5 heures

Le prépolymère ainsi obtenu présente un excès de groupe NCO de 4%

Deuxième étape:

Dans une machine ce coulée (ou d'injection) basse pression équipée d'une tête de mélange pour coulée on introduit:

10 Dans la cuve réservée au prépolymère réglée à une température de 75°C, on introduit ce prépolymère dégazé et maintenu sous pression d'azote

Dans une autre cuve réservée à la diamine on introduit du di-(methylthio)toluène diamine (EX : ETHACURE 300 CURATIVE de chez ETHYL). Cette cuve pouvant contenir d'autres ingrédients est réglée à une température de 40°C sous pression

15 d'azote.

On introduit dans la chambre de mélange de la tête de coulée:

-100 parties en poids du prépolymère à 4% de groupe NCO en excès

-9,7 parties en poids du di-(methylthio)toluène diamine

Le mélange est coulé dans un moule chaud de préférence à 95°C

20 On obtient ainsi un élastomère ayant les caractéristiques suivantes:

dureté Shore A: 90

Une tenue en température caractérisée par:

a) 15 heures à 150°C perte de dureté initiale / Moins 3 Shore A immédiate

Après 30 minutes à température ambiante : Moins 2 Shore A

25 Après 1 heure à température ambiante on retrouve la valeur initiale de 90 Shore A

b) 15 heures à 150°C puis 2 heures à 180°C

Perte de dureté immédiate: Moins 8 Shore A (donc 82 Shore A)

Après 30 minutes à température ambiante: Moins 4 Shore A (donc 86 Shore A)

30 Après 2 heures à température ambiante on retrouve la valeur initiale de 90 Shore A

Reprise d'eau à 23°C pendant 240 heures: inférieur à 0.03 %

à 100°C pendant 1 heure : inférieur à 0.05%

c) Une perte de masse relativement faible:

-1500 heures à 150°C sous azote: Perte de masse inférieure à 4 %

-1500 heures à 150°C dans l'air: Perte de masse inférieure à 4 %

5 -1500 heures à 120°C dans l'air: Perte de masse négligeable

Exemple 5:

On suit le même mode opératoire que l'exemple 4

Les réactifs utilisés sont les suivants:

Première étape

10 -100 parties en poids d'un polybutadiène hydroxylé ayant un indice d'hydroxyle de 48.2 et de masse moléculaire 2800 (Poly Bd 45 HT de ELF ATOCHEM)

-100 parties en poids d'un polybutadiène hydroxylé ayant un indice d'hydroxyle de 101.0 et de masse moléculaire 1230 (Poly Bd 20 LM de ELF ATOCHEM)

-40 parties en poids d'un polyisoprène ayant un indice d'hydroxyle de 51.5 et de
15 masse moléculaire 2500 (EPOL de ELF ATOCHEM)

-51.7 parties en poids d'un toluène diisocyanate en mélange d'isomère 2,4 80% et
2,6 20% (TDI 80/20)

-7 parties en poids d'antioxydant IRGANOX 1010

Le prépolymère ainsi obtenu présente un excès de groupe NCO de 4 %

20 Deuxième étape:

Mode opératoire identique à celui de l'exemple 4

-100 parties en poids de prépolymère ci dessus à 4% de groupe NCO en excès

-9.7 parties en poids de di-(méthylhio)toluène diamine (ETHACURE 300)

On obtient ainsi un élastomère ayant les caractéristiques suivantes: idem exemple 4

25 Exemple 6

On suit le même mode opératoire que pour l'exemple 4

Les réactifs utilisés sont les suivants:

Première étape

-100 parties en poids d'un polyisoprène ayant un indice d'hydroxyle de 51.5 et d'une
30 masse moléculaire de 2500 (ex: EPOL de ELF ATOCHEM)

-19.25 parties en poids d'un toluène diisocyanate en mélange d'isomère 2,4 (80%)

et d'isomère 2,6 (20%)

Le prépolymère ainsi obtenu présente un excès en groupe NCO de 4%

Deuxième étape

Même procédé que pour l'exemple 4, mais la cuve réservée au prépolymère est

5 chauffée à 90°C

Les réactifs utilisés dans la chambre de mélange sont les suivants:

-100 parties en poids du prépolymère ayant un taux de 4% en excès

-9.7 parties de di-(méthyl)toluène diamine (ETHACURE 300)

On obtient ainsi un élastomère ayant les caractéristiques suivantes:

10 dureté Shore A: 86

Tenue en température

Après 15 heures à 150 °C, puis 15 heures à 180°C

Perte de dureté après 2 heures à l'ambiante : Moins 3 Shore A

Exemple 7:

15 Première étape: Préparation des prépolymères

Dans un réacteur thermorégulé à une température de 75°C muni d'un agitateur, d'un système de dégazage et d'inertage sous azote, on introduit:

-Prépolymère n°1

Comme diol 82 parties en poids d'un polytétrahydrofurane ayant un indice d'hydroxyle

20 compris entre 54,7 et 57,5 et d'un poids moléculaire compris entre 1950 et 2050.

Comme diisocyanate aromatique 18 parties en poids d'un toluène diisocyanate en mélange de deux isomères 2,4 et 2,6 dans le rapport 80/20

La réaction est exothermique, la température du mélange s'élève jusqu'à 85°C, puis redescend à la température de régulation. Après une réaction de 4 heures, on obtient

25 un prépolymère ayant un excès de groupe NCO de 5 %

-Prépolymère n°2

Dans un second réacteur on introduit:

Comme diol 40 parties en poids d'un polybutadiène hydroxylé ayant un indice d'hydroxyle de 48,2 et un poids moléculaire de 2800, 40 parties en poids d'un

30 polybutadiène hydroxylé ayant un indice d'hydroxyle de 101 et un poids moléculaire

18.

Comme diisocyanate aromatique: 20 parties en poids d'un toluène diisocyanate en mélange des deux isomères 2,4 et 2,6 dans le rapport 80/20

Après une réaction durant 2 heures, on obtient un prépolymère ayant un excès de groupe NCO de 5%

5 Deuxième étape;

Dans une machine de coulée (ou d'injection) basse pression, équipée pour effectuer des coulées tri-composants, on introduit:

Dans une cuve devant contenir un prépolymère, le premier prépolymère qui sera réglé à une température de 90°C, dégazé et maintenu sous pression d'azote

10 Dans une autre cuve devant contenir un prépolymère, le deuxième prépolymère qui sera réglé à une température de 75°C, dégazé et maintenu sous pression d'azote

Dans une cuve réservée à la diamine, on introduit du di-(méthylthio)toluène diamine qui sera réglé à une température de 40°C dégazé et maintenu sous pression d'azote

15 On introduit dans la chambre de mélange de la tête de coulée:

-71,4 parties en poids du premier prépolymère

-17,8 parties en poids du deuxième prépolymère

-10,8 parties en poids du di-(méthylthio)toluène diamine

Le mélange est coulé dans un moule chauffé à 90°C

20 Le moule est mis en post cuisson à 150°C pendant 2 heures

On obtient après 3 jours à température ambiante un élastomère ayant une dureté Shore A de 87

Exemple N°8

Première étape: Préparation du prépolymère:

25 Dans un réacteur thermorégulé à une température de 75°C, muni d'un agitateur, d'un système de dégazage et d'inertage sous azote (ou autre gaz adéquat), on introduit:

Comme diol : 78,12 parties en poids d'un polytétraméthylène glycol ayant un indice d'hydroxyle compris entre 54 et 56 et un poids moléculaire compris entre 1900 et 2100

Comme diisocyanate aromatique 21,88 parties en poids d'un toluène diisocyanate en mélange de deux isomères 2,4 et 2,6 dans le rapport 80 / 20 (TDI 80/20)

La réaction est exothermique, la température du mélange s'élève jusqu'à 85°C, puis redescend à la température de régulation. Après une réaction durant 4 heures on

5 obtient un prépolymère ayant un excès de groupes NCO de 7 %

Deuxième étape:

Dans une machine de coulée basse pression équipée d'une tête de mélange pour coulée on introduit:

Dans la cuve devant contenir le prépolymère, réglée à une température de 90°C, le
10 prépolymère préparé au cours de la première étape qui sera dégazé et maintenu sous pression d'azote

Dans une autre cuve réglée à une température de 40°C, réservée aux diamines, on introduit 64,35 parties en poids de di-(méthylthio)toluène diamine et 35,65 parties en poids de diéthyltoluène diamine. L'ensemble sera bien mélangé, dégazé et maintenu
15 sous pression d'azote.

On introduit dans la chambre de mélange de la tête de coulée (réglée à une température de 90°C):

-86,35 parties en poids de prépolymère à 7% de groupes NCO en excès et 13,65 parties en poids du mélange des diamines

20 Le mélange est coulé dans un moule chauffé à 90°C. Le moule est ensuite mis en post cuisson 2 heures à 150°C

On obtient ainsi après 3 à 5 jours à température ambiante un élastomère polyuréthane-polyurée ayant une dureté Shore A de 97 + ou - 2

REVENDICATIONS

1) Elastomères polyurethane-polyurée présentant une très bonne tenue aux températures élevées égales ou supérieures à 150°C et /ou une excellente tenue à l'hydrolyse et /ou une tenue à la flamme remarquable, à partir d'un prépolymère présentant des groupes isocyanates libres et de diamines caractérisées en ce que:

- 5 a) Les segments souples dérivant des diols choisis parmi les polyethers diols tel que les polytetrahydrofuranes, les polyoxytetraméthylène glycol, les polyoxypropylène glycol, le polybutylène glycol, et les diols polyoléfiniques à groupes OH terminaux tels que les polybutadiènes hydroxylés ou les polyisoprènes hydroxylés ou hydrogénés

Ces diols peuvent être utilisés seuls ou en mélanges

- 10 Ces diols ont un poids moléculaire compris entre 650 et 18000

b) Les segments uréthanes dérivent principalement d'un isocyanate aromatique choisi parmi les 2,4 toluène diisocyanate, un mélange des isomères 2,4 et 2,6 de toluène diisocyanate, le paraphénylène diisocyanate, le diphenylméthane diisocyanate 4,4 et /ou d'un diisocyanate cycloaliphatique choisi parmi le transcyclohexane

- 15 diisocyanate, le 3-isocyanométhyl 3-3,5 triméthyl cyclohexyl isocyanate

Ces isocyanates peuvent être utilisés seuls ou en mélanges

c) Les segments urées dérivent principalement d'une diamine aromatique choisie parmi les 2,6 toluène diamine, la diéthyltoluène diamine, la di(méthylthio)toluène diamine et/ou d'une diamine cycloaliphatique tel que la cyclohexane diamine

- 20 Ces diamines peuvent être utilisées seules ou en mélanges

d) La préparation du prépolymère, puis de l'élastomère ne comporte ni adjonction de solvant, ni emploi de catalyseur ou d'huile minérale.

e) L'adjonction des agents porogènes, des agents auxiliaires ou autres additifs peuvent se faire dans un quelconque des réactifs, ou en répartition dans les

- 25 différents réactifs.

21.

f) Les réactifs utilisés dans l'invention sont des réactifs que l'on trouve en l'état dans le commerce

g) La préparation du prépolymère s'effectue à chaud dans une gamme de température de 45°C à 90°C

5 h) La mise en oeuvre des élastomères s'effectue à chaud

2) Procédé de préparation d'élastomères polyurethane-polyurée selon la revendication N°1 consistant à procéder à la réaction d'au moins un diol et d'un excès d'au moins un diisocyanate pour former un prépolymère polyurethane ayant des groupes NCO libres, puis la réaction des groupes NCO du prépolymère ainsi
10 obtenu avec au moins une diamine pour former un polyurethane-polyurée caractérisé en ce que:

a) Le diol est choisi parmi les polyisoprenes hydroxylés hydrogénés ayant un poids moléculaire compris entre 650 et 18000. Le polyisoprene hydroxylé hydrogéné peut être utilisé seul ou en mélanges avec d'autres diols dont la compatibilité aura été

15 démontrée

b) On fait réagir le diol ou le mélange de diols avec une quantité au moins stoechiométrique d'un réactif ou d'un mélange de réactifs diisocyanate comportant un seul noyau benzénique ou naphthalénique choisi parmi les 2,4 toluène diisocyanate, un mélange des isomères 2,4 et 2,6 toluène diisocyanate, le
20 diphenylmethane diisocyanate 4,4, le transcyclohexane diisocyanate pour obtenir un prépolymère.

c) On fait réagir le prépolymère avec au moins une diamine ou un mélange de diamines aromatiques comportant un seul noyau benzénique ou naphthalénique choisi parmi les 2,6 toluène diamine, la diethyltoluène diamine, la di-
25 (methylthio)toluène diamine, la quantité de diamine étant suffisante pour réagir avec 90 à 100 % du total des groupes NCO libres du prépolymère.

d) Au moins une partie des réactifs diisocyanate et diamine présentent des groupes fonctionnels en position ortho ou méta

3) Procédé de préparation d'élastomères polyurethane -polyurée selon la revendication N°1 consistant à procéder à la réaction d'au moins un diol et d'un excès d'au moins un diisocyanate pour former un prépolymère polyurethane ayant des groupes NCO libres, puis la réaction des groupes NCO du prépolymère ainsi
5 obtenu avec au moins une diamine pour former un élastomère polyurethane-polyurée caractérisé en ce que:

a) Le diol est choisi parmi les polybutadiènes hydroxylés en mélanges entre eux, ayant un poids moléculaire compris entre 650 et 18000.

Le mélange de polybutadiènes avec d'autres diols dont la compatibilité aura été
10 démontrée pourra être utilisé

b) On fait réagir le mélange de diols avec une quantité au moins stoechiométrique d'un réactif ou d'un mélange de réactifs diisocyanate comportant un seul noyau benzénique ou naphthalénique choisi parmi les 2,4 toluène diisocyanate, un mélange des isomères 2,4 et 2,6 toluène diisocyanate, le diphenylmethane diisocyanate, 4,4, le
15 transcyclohexane diisocyanate, pour obtenir un prépolymère

c) On fait réagir le prépolymère avec au moins une diamine ou un mélange de diamines aromatiques comportant un seul noyau benzénique ou naphthalénique choisi parmi la 2,6 toluène diamine, la diethyl toluène diamine, la di(méthylthio)toluène diamine, la quantité de diamine étant suffisante pour réagir avec
20 90 à 100 % du total des groupes NCO libres du prépolymère

d) Au moins une partie des réactifs diisocyanate et diamine présentent des groupes fonctionnels en position ortho ou méta

4) Procédé de préparation d'élastomère polyurethane-polyurée selon la revendication N°1 consistant à procéder à la réaction d'au moins un diol et d'un excès d'au moins
25 un diisocyanate pour former un prépolymère polyurethane ayant des groupes NCO libres, puis la réaction des groupes NCO du prépolymère ainsi obtenu avec au moins une diamine pour former un élastomère polyurethane -polyurée caractérisé en ce que:

23.

- a) Le diol est choisi parmi les polyethers diols ayant un poids moléculaire compris entre 650 et 18000 et plus spécialement parmi les polyoxytetraméthylènes glycol, les polytetrahydrofuranes, les polyoxypropylènes glycols, les polybutylènes glycols employés seuls ou en mélanges entre eux ou en mélanges avec des diols polyoléfiniques à groupes OH terminaux.
- 5 b) On fait réagir le diol ou le mélange de diols avec une quantité au moins stoechiométrique d'un réactif ou d'un mélange de réactifs diisocyanate comportant un seul noyau benzénique ou naphthalénique choisi parmi les 2,4 toluène diisocyanate, un mélange des isomères 2,4 et 2,6 toluène diisocyanate, le
- 10 diphenylmethane diisocyanate 4,4, le transcyclohexane diisocyanate pour obtenir un prépolymère
- c) On fait réagir le prépolymère avec au moins une diamine ou un mélange de diamines aromatiques comportant un seul noyau benzénique ou naphthalénique choisi parmi les 2,6 toluène diamine, la diethyltoluène diamine, la di(méthylthio)toluène
- 15 diamine, la quantité de diamine étant suffisante pour réagir avec 90 à 100 % du total des groupes NCO libres du prépolymère
- d) Au moins une partie des réactifs diisocyanates ou diamines présente des groupes fonctionnels en position ortho ou méta

5-Elastomères polyurethane-polyurée selon les revendications 2,3 et 4 caractérisées

20 en ce que le rapport molaire du total de l'isocyanate au diol est compris dans la gamme de 1,2 à 4

6-Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 5 est que le pourcentage des groupes isocyanates libres dans le prépolymère issu du mélange diol diisocyanate par rapport aux groupes isocyanates ayant réagi avec le diol est

25 compris entre 1,1 et 9 %.

24.

7-Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 6 caractérisé en ce que le diisocyanate ou le mélange de diisocyanates mis à réagir avec le diol dans l'étape de préparation du prépolymère est un mélange de diisocyanates aromatiques tels que définis et d'un diisocyanate cycloaliphatique et que la quantité de diisocyanate
5 aromatique est suffisante pour réagir avec la totalité des groupes hydroxyles du diol

8-Procédé de préparation d'un élastomère polyurethane polyuréé ignifugé selon la revendication N°4 caractérisé en ce que:

- a) L'adjonction d'ignifugeants seuls ou en mélanges dans un ou plusieurs des réactifs du mélange total (diols + isocyanates+diamines) confère à l'élastomère des
10 caractéristiques d'ignifugation remarquables
- b) L'ignifugeant ou le mélange d'agents ignifugeants sont choisis parmi les aryl phosphates esters, les oxydes d'antimoine, les borax
- c) L'adjonction de 8 à 14% ,de préférence 12% en poids du total des réactifs, d'aryl phosphate ester confère à l'élastomère un classement FEU UL 94 VO (selon
15 prescriptions de la Norme NF ISO 1210)

9-Procédé selon la revendication N°3 caractérisé en ce que:

- a) L'adjonction dans le mélange de polybutadiène hydroxylé ou dans le prépolymère à base de polybutadiène hydroxylé de fibres courtes de carbones confère à l'élastomère polyurethane-polyuréé des caractéristiques d'absorption des hyperfréquences
20 remarquables
- b) La répartition des fibres de carbone courtes se fait de manière homogène ,même dans le cas d'un mélange manuel
- c) L'élastomère ainsi obtenu allie des caractéristiques d'absorption d'hyperfréquences et de tenue à l'hydrolyse et à l'air marin remarquables

25 10-Elastomères polyurethane-polyuréé selon les revendications 2,3,5,6,7,9 caractérisé en ce que:

25.

- a) Ils possèdent une très bonne tenue à l'hydrolyse et à la température supérieure à 150°C en continu et à 180°C en pointe (pendant 2 heures)
- b) Ils possèdent une très bonne résistance aux vieillissements thermiques et que la perte de masse est relativement faible
- 5 -1500 heures à 150°C sous azote: perte de masse inférieure à 4%
- 1500 heures à 150°C dans l'air: perte de masse inférieure à 4 %
- 1500 heures à 120°C dans l'air : perte de masse négligeable
- c) L'adjonction de céramiques en poudre (ALN, AL₂O₃ etc...) dans des proportions de 25 à 60 % modifie la conduction thermique qui passe de 0.2 à 1.2 W /M°/H
- 10 d) L'absorption d'eau est inférieure à 0.05 % à 23°C et 0.1 % après une heure dans l'eau à 100 °C

11-Élastomères polyuréthanes -polyurée ignifugés ou non selon les revendications 4 et 8 caractérisé en ce que:

- a) Les élastomères résistent à une gamme de température comprise entre -60 et +
- 15 220 °C (en pointe)
- b) Les élastomères sont conformes à la Norme automobile T3 (240 heures à 150°C)
- c) Ces élastomères dans la version ignifugée sont conformes à la Norme FeuUL 94 V0 (selon la prescription ISO 1210 classement F.VO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. l. Application No.
PCT/FR 98/01104

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C08G18/10 C08G18/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C08G C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	FR 2 749 017 A (GANGA ROLAND ALEXANDRE) 28 November 1997 see page 1, line 5 - page 5, line 7 see claims 1,3-9 see examples 1-4 ---	1,3,5-7, 9
A	US 3 428 610 A (KLEBERT WOLFGANG) 18 February 1969 cited in the application see column 1, line 71 - column 5, line 29 see examples 6,7 see claims 1,3 ---	1,4-7
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 91, no. 30 (C-284), 5 June 1985 & JP 60 018514 A (SANYO KASEI KOGYO KK), 30 January 1985 see abstract ---	1,4,5
-/--		

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. l. Application No
PCT/FR 98/01104

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 95 29198 A (HODOGAYA CHEMICAL CO LTD ;HODOGAYA CONSTRUCTION PRODUCTS (JP); ISH) 2 November 1995 see abstract ----	1,4
A	US 3 734 894 A (FINELLI A ET AL) 22 May 1973 see column 1, line 45 - column 3, line 39 see example VII ----	1,4
A	US 5 567 763 A (MADAN SANJEEV ET AL) 22 October 1996 see column 1, line 33 - column 7, line 55 see examples 6-11 see claims 1,6,17 -----	1,8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 98/01104

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2749017	A	28-11-1997	NONE	
US 3428610	A	18-02-1969	BE 680987 A DE 1240654 B FR 1479890 A GB 1148454 A	17-10-1966 26-07-1967
WO 9529198	A	02-11-1995	JP 8143816 A CN 1127512 A US 5688892 A	04-06-1996 24-07-1996 18-11-1997
US 3734894	A	22-05-1973	NONE	
US 5567763	A	22-10-1996	NONE	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

D. No. de internationale No
PCT/FR 98/01104

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 C08G18/10 C08G18/12

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 6 C08G C08K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
P, X	FR 2 749 017 A (GANGA ROLAND ALEXANDRE) 28 novembre 1997 voir page 1, ligne 5 - page 5, ligne 7 voir revendications 1,3-9 voir exemples 1-4	1,3,5-7, 9
A	US 3 428 610 A (KLEBERT WOLFGANG) 18 février 1969 cité dans la demande voir colonne 1, ligne 71 - colonne 5, ligne 29 voir exemples 6,7 voir revendications 1,3	1,4-7

-/--

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais créé pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *Z* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De Je internationale No
PCT/FR 98/01104

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 91, no. 30 (C-284), 5 juin 1985 & JP 60 018514 A (SANYO KASEI KOGYO KK), 30 janvier 1985 voir abrégé ----	1,4,5
A	WO 95 29198 A (HODOGAYA CHEMICAL CO LTD ;HODOGAYA CONSTRUCTION PRODUCTS (JP); ISH) 2 novembre 1995 voir abrégé ----	1,4
A	US 3 734 894 A (FINELLI A ET AL) 22 mai 1973 voir colonne 1, ligne 45 - colonne 3, ligne 39 voir exemple VII ----	1,4
A	US 5 567 763 A (MADAN SANJEEV ET AL) 22 octobre 1996 voir colonne 1, ligne 33 - colonne 7, ligne 55 voir exemples 6-11 voir revendications 1,6,17 -----	1,8

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

De le internationale No

PCT/FR 98/01104

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2749017 A	28-11-1997	AUCUN	
US 3428610 A	18-02-1969	BE 680987 A DE 1240654 B FR 1479890 A GB 1148454 A	17-10-1966 26-07-1967
WO 9529198 A	02-11-1995	JP 8143816 A CN 1127512 A US 5688892 A	04-06-1996 24-07-1996 18-11-1997
US 3734894 A	22-05-1973	AUCUN	
US 5567763 A	22-10-1996	AUCUN	